

6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-239847

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 09-046000

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1997

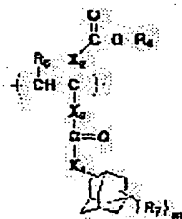
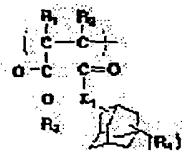
(72)Inventor : AOSO TOSHIKI
SATO KENICHIRO
TAN SHIRO

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photosensitive composition adapted to exposure to short wavelength light and enhanced in sensitivity and resolution and resistance to dry etching and solubility in solvents by using a resin having repeating structural units having a specified alicyclic ggand an acid-decomposable group.

SOLUTION: This positive photosensitive composition contains a compound to be allowed to release an acid by irradiation with activated rays or radiation and the resin having at least one of the groups increased in solubility in an alkaline developing solution by being decomposed by action of an acid and at least one of groups having adamantly groups represented by formulae I-III in which each of R1, R2, R5, R8, and R9 is an H or halogen atom or a cyano group or the like; each of R4, R7, and R10 is a halogen atom or a cyano group or substituent; and each of R3, R7, and R11 is an H atom or an alkyl or a cyclic or polycyclic cycloalkyl group or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-239847

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

| | | | |
|---------------------------|-------|---------------|---------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I | |
| G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 |
| | 5 0 1 | | 5 0 1 |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願平9-46000

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月28日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 丹 史郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 荻野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 250nm以下、特に220nm以下の波長の露光光源の使用に好適であり、具体的には250nm以下、特に220nm以下の波長の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度を与え、更に十分な耐ドライエッチング性を有し、且つ溶剤溶解性が良好なポジ型感光性組成物を提供する。

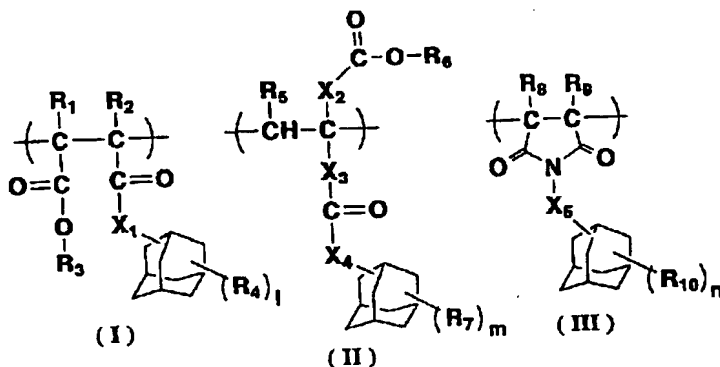
【手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び特定の構造のアダマンチル基を有する繰り返し構造単位の少なくとも一つと、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基の少なくとも一つを有する樹脂を含有するポジ型感光性組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (B) 下記一般式 (I)、

(II) 又は (III) で表されるアダマンチル基を有する繰返し構造単位の少なくとも一つと、酸の作用により分 *



式 (I) ~ (III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_8 、 R_9 は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_4 、 R_7 、 R_{10} は、同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基、又は $-CO-O-R_{11}$ 基を表す。 R_3 、 R_6 、 R_{11} は、同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、単環あるいは多環のシクロアルキル基もしくはアルケニル基、又は酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表す。 $X_1 \sim X_5$ は、同じでも異なってもよく、単結合、2 価のアルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-N(R_{12})-R_{13}-$ 基を表す。 R_{12} は水素原子、アルキル基、単環あるいは多環のシクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{13} は単結合あるいは、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有しても良い、2 価のアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルケニレン基を表す。 l 、 m 、 n は、同じでも異なってもよく、0 又は 1 ~ 3 の整数を示す。 l 、 m 、 n が 2 以上の場合、各複数個の R_4 、 R_7 、 R_{10} は同一でも異なっても良い。

【請求項 2】 (B) 成分の樹脂が、請求項 1 に記載の一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される繰返し構造単位のうち少なくとも一つと、下記一般式 (IV)、

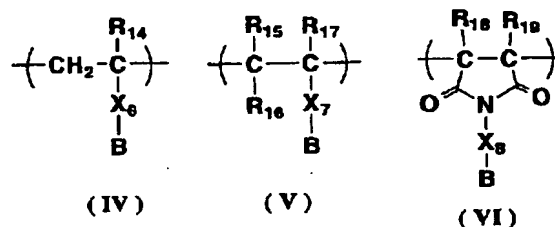
(V) 又は (VI) で表される繰返し構造単位のうち少なくとも一つを有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。

【化 2】

2

* 解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基の少なくとも一つを有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化 1】



式 (IV) ~ (VI) 中、 R_{14} 、 R_{15} 、 $R_{17} \sim R_{19}$ は、同一でも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{16} はシアノ基、 $-CO-OR_{20}$ 又は $-CO-N(R_{21})(R_{22})$ を表す。 $X_6 \sim X_8$ は、同一でも異なっても良く、単結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_{23}-$ 、 $-CO-O-R_{24}-$ 、 $-CO-N(R_{25})-R_{26}-$ 、置換基を有していても良い、2 価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。 R_{20} は、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基、又は酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表す。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{25} は、同一でも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表し、 R_{21} と R_{22} が結合して環を形成しても良い。 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{26} は、同一でも異なっても良く、単結合あるいは、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有しても良い、2 価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。 B は酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表す。

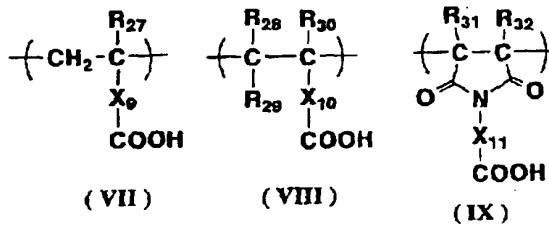
【請求項 3】 (B) 成分の樹脂が、更にカルボキシル基を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 4】 (B) 成分の樹脂が、カルボキシル基を有する一般式 (VII)、(VIII) 又は (IX) で表される繰返し構造単位のうち少なくとも一つを有することを特

3

微とする請求項3に記載のポジ型感光性組成物。

【化3】



式 (VII) ~ (IX) 中、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{30} ~ R_{32} は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{29} はシアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{33}$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{34})(\text{R}_{35})$ を表す。 $\text{X}_9 \sim \text{X}_{11}$ は、同じでも異なってもよく、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{36}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{37}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{38})-\text{R}_{39}-$ 、置換基を有していても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。 R_{33} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{38} は、同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表し、また R_{34} と R_{35} が結合して環を形成しても良い。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} は、同じでも異なってもよく、単結合あるいは、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。

【請求項5】 酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解性が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項6】 露光光源として、250nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項7】 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項6に記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。更に詳しくは250nm以下の波長の遠紫外線を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例

4

えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第3,666,473号、米国特許第4,115,128号及び米国特許第4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィ」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No. 2, 19号、p112~121)に記載されている。このような基本的にノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナフトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用する。そして、ナフトキノンジアジドは光照射を受けるとカルボン酸を生じることにより溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高めるという特性を持つ。

【0003】これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、0.8μm~2μm程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。

【0004】パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。このことは光学系の解像度(線幅)Rを表すレイリーの式、

$$R = k \cdot \lambda / \text{NA}$$

(ここでλは露光光源の波長、NAはレンズの開口数、kはプロセス定数)で説明することができる。この式からより高解像度を達成する、即ちRの値を小さくする為には、露光光源の波長λを短くすれば良いことがわかる。例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザー

(248nm)が露光光源として採用が検討されている。更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトレジスト材料-ULSIに向けた微細加工-」、ぶんしん出版、1988年)。

【0005】従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィのパターン形成に用いると、

5

ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパのついたパターンしか得られない。

【0006】このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0007】このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO, N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0008】同様に、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、特開平5-181279号、Polym. Eng. Sci., 23巻、1012頁（1983）；ACS. Sym. 242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules, 21巻、1475頁（1988）；SPIE, 920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系、特開平4-219757号、同5-249682号、同6-65332号等に記載されているアセタール化合物との組み合わせ系、特開平4-211258号、同6-65333号等に記載されているt-ブチルエーテル化合物との組み合わせ系等が挙げられる。

【0009】これらの系は、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ（ヒドロキシスチレン）を基本骨格とする樹脂を主成分に使用する為、KrFエキシマレーザを露光光源とする場合には、高感度、高解像度

6

で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となり得る。しかしながら、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザ（193nm）を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示す為、上記化学増幅系でも十分ではなかった。また193nm領域の吸収の小さいポリマーとして、ポリ（メタ）アクリレートの利用がJ. V. ac. Sci. Technol., B9, 3357（1991）に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。これに対し、脂環式基を有するポリマーが、芳香族基と同様の耐ドライエッチング性を示し、且つ193nm領域の吸収が小さいことがProc. of SPIE, 1672, 66（1992）

で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に検討されるに至った。具体的には、特開平4-39665号、同5-80515号、同5-265212号、同5-297591号、同5-346668号、同6-289615号、同6-324494号、同7-49568号、同7-185046号、同7-191463号、同7-199467号、同7-234511号、同7-252324号、同8-259626号等の明細書に記載されているポリマーが挙げられる。

【0010】これらに示された脂環式基の内、特にアダマンチル基が最も良好な耐ドライエッチング性を有することは、Proc. of SPIE, 1672, 66（1992）に示されており、該基を有するポリマーが特開平4-39665号、同7-199467号、同7-234511号、同8-259626号等の明細書に記載されている。しかしながら、これらポリマーは何れも（メタ）アクリレート系のポリマーであり、耐ドライエッチング性が必ずしも十分とは言えなかった。また画像形成に必要な酸分解性モノマー、基板密着性に必要な親水性（極性）モノマーと共重合する場合、アダマンチル基を有する疎水性モノマーとの共重合性（各モノマー成分の均一なポリマー鎖への導入）を図るのが困難であった。その結果、不均一な重合により樹脂の溶剤溶解性が低下したり、合成の再現性に問題が生じることがあった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、250nm以下、特に220nm以下の波長の露光光源の使用に好適なポジ型感光性組成物を提供することであり、具体的には250nm以下、特に220nm以下の波長の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度を与え、更に十分な耐ドライエッチング性を有し、且つ溶剤溶解性が良好なポジ型感光性組成物を提供することである。

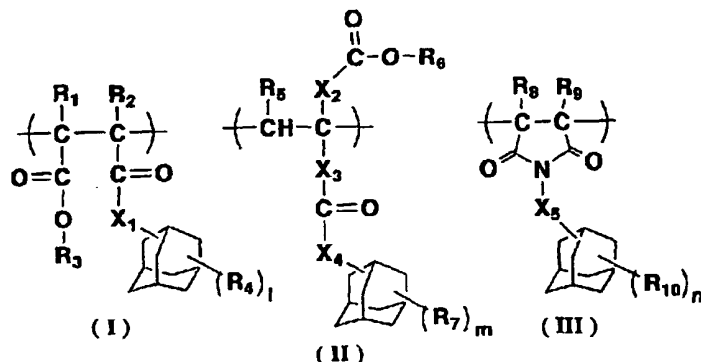
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特

7

性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の脂環基を有する繰り返し構造単位と酸分解性基を有する樹脂を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (B) 下記一般式 (I)、(II) 又 *



【0014】式 (I) ~ (III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_8 、 R_9 は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_4 、 R_7 、 R_{10} は、同じでも異なってもよく、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基、又は $-CO-O-R_{11}$ 基を表す。 R_3 、 R_6 、 R_{11} は、同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、単環あるいは多環のシクロアルキル基もしくはアルケニル基、又は酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表す。 $X_1 \sim X_5$ は、同じでも異なってもよく、単結合、2価のアルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-N(R_{12})-R_{13}-$ 基を表す。 R_{12} は水素原子、アルキル基、単環あるいは多環のシクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{13} は単結合あるいは、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルケニレン基を表す。 l 、 m 、 n は、同じでも異なってもよく、0 又は 1~3 の整数を示す。 l 、 m 、 n が 2 以上の場合は、各複数個の R_4 、 R_7 、 R_{10} は同一でも異なっても良い。

【0015】(2) (B) 成分の樹脂が、上記 (1) に記載の一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと、下記一般式 (IV)、(V) 又は (VI) で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする上記 (1) に記載のポジ型感光性組成物。

【0016】

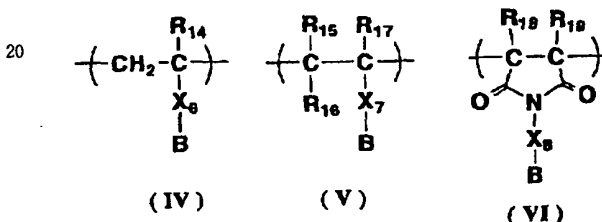
【化5】

8

*は (III) で表されるアダマンチル基を有する繰り返し構造単位の少なくとも一つと、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基の少なくとも一つを有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0013】

【化4】



【0017】式 (IV) ~ (VI) 中、 R_{14} 、 R_{15} 、 $R_{17} \sim R_{19}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{16} はシアノ基、 $-CO-OR_{20}$ 又は $-CO-N(R_{21})(R_{22})$ を表す。 $X_6 \sim X_8$ は、同一でも異なってもよく、単結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_{23}-$ 、 $-CO-O-R_{24}-$ 、 $-CO-N(R_{25})-R_{26}-$ 、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。 R_{20} は、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基、又は酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表す。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{25} は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表し、 R_{21} と R_{22} が結合して環を形成しても良い。 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{26} は、同一でも異なってもよく、単結合あるいは、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。 B は酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表す。

【0018】(3) (B) 成分の樹脂が、更にカルボキシル基を有することを特徴とする上記 (1) 又は

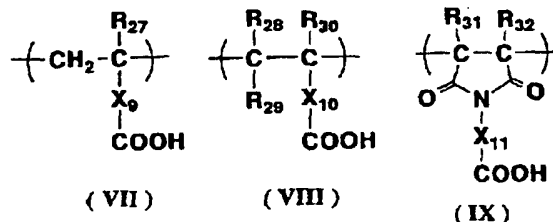
(2) に記載のポジ型感光性組成物。

9

(4) (B) 成分の樹脂が、カルボキシル基を有する一般式 (VII)、(VIII) 又は (IX) で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有することを特徴とする前記 (3) に記載のポジ型感光性組成物。

【0019】

【化6】



【0020】式 (VII)～(IX) 中、R₂₇、R₂₈、R₃₀～R₃₂は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₂₉はシアノ基、-CO-OR₃₃、-CO-N(R₃₄)(R₃₅)を表す。X₉～X₁₁は、同じでも異なってもよく、単結合、-O-、-SO₂-、-O-CO-R₃₆-、-CO-O-R₃₇-、-CO-N(R₃₈)-R₃₉-、置換基を有していても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。R₃₃は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₃₄、R₃₅、R₃₈は、同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表し、またR₃₄とR₃₅が結合して環を形成しても良い。R₃₆、R₃₇、R₃₉は、同じでも異なってもよく、単結合あるいは、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。

【0021】(5) 酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解性が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(6) 露光光源として、250nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(7) 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする上記(6)に記載のポジ型感光性組成物。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。本発明における(B)成分の樹脂について説明する。

【1】一般式(I)～(III)で示される繰り返し構造単位

前記一般式におけるR₁、R₂、R₅、R₈、R₉のA

10

ルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数1～4個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、プロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、プロモエチル基等が挙げられる。

【0023】R₄、R₇、R₁₀のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～8個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、ビニル基、プロベニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2～6個のものが挙げられる。アルキニル基としては、好ましくはアセチル基、プロパルギル基の様な炭素数2～4個のものが挙げられる。

【0024】R₃、R₆、R₁₁、R₁₂のアルキル基、アルケニル基としては、上記R₄、R₇、R₁₀で示したものと同様のものが好ましい。単環あるいは多環型のシクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個の単環型や、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンチル基、σ-ビネル基、トリシクロデカニル基等の多環型のものが挙げられる。

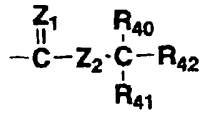
【0025】X₁～X₅のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。R₁₃のアルキレン基、シクロアルキレン基としては、上記X₁～X₅で示したものと同様のものが挙げられる。アルケニレン基としては、エチニレン基、プロベニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。これらの2価の基(アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基)は、更にエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基の少なくとも1つと一緒に形成した2価の基も挙げることができる。

【0026】R₃、R₆、R₁₁は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸分解性基ともいう)を表す。酸分解性基としては、例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、更には酸の作用により炭素カチオンが脱離し酸を形成する基が挙げられる。好ましくは下記一般式(X)又は(XI)で表される基である。

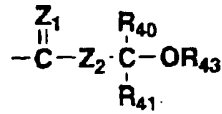
11

【0027】

【化7】



(X)



(XI)

【0028】式(X)、(XI)中のR₄₀～R₄₂は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子もしくは、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基を表す。但し、式(X)のR₄₀～R₄₂の内、少なくとも1つは水素原子以外の基である。R₄₃は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また式(X)のR₄₀～R₄₂の内の2つ、及び式(XI)のR₄₀、R₄₁、R₄₃の内の2つの基が結合して3～8個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成しても良い。このような環としては具体的には、シクロプロピル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-シクロヘキセニル基、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。Z₁、Z

12

2は、O又はSを表す。ここでアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基としては、上記R₃、R₆、R₁₁、R₁₂で示したものと同様のものが好ましい。

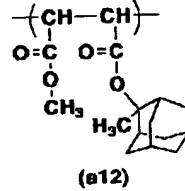
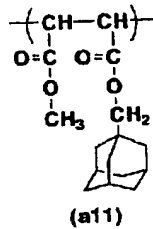
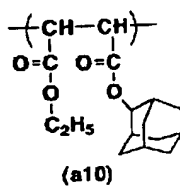
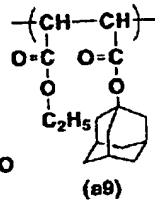
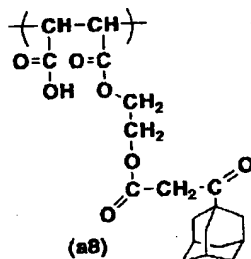
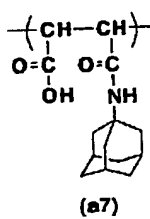
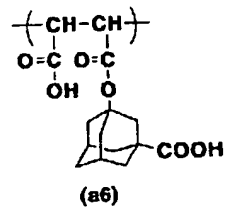
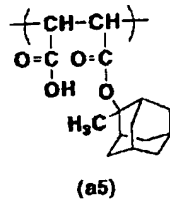
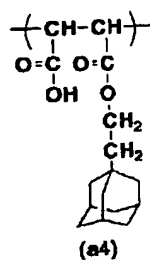
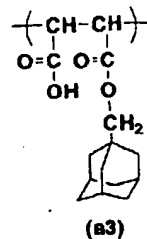
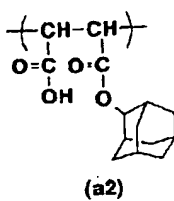
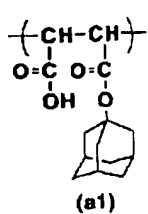
【0029】l、m、nは0又は1～3の整数を示すが、好ましくは0又は1～2の整数を示す。

【0030】また上記置換基における更なる置換基としては、好ましくは、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記R₃、R₆、R₁₁、R₁₂のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～8個のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0031】以下に一般式(I)～(III)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0032】

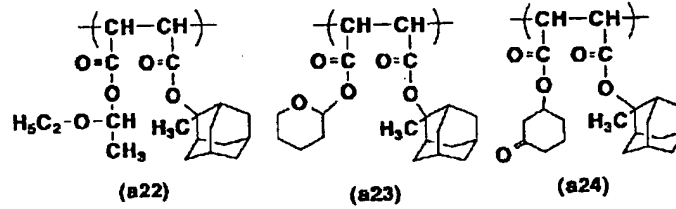
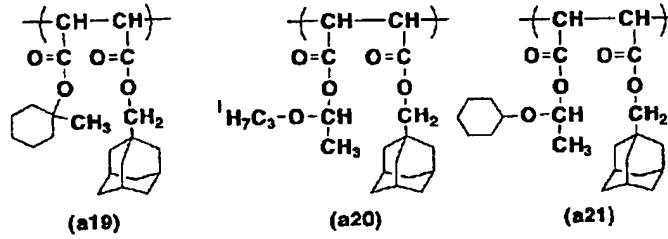
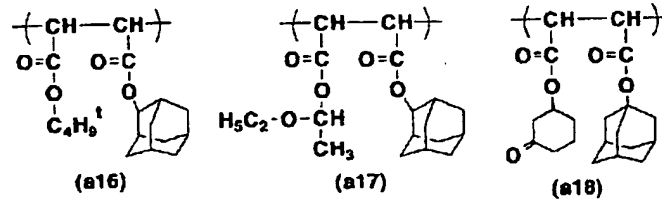
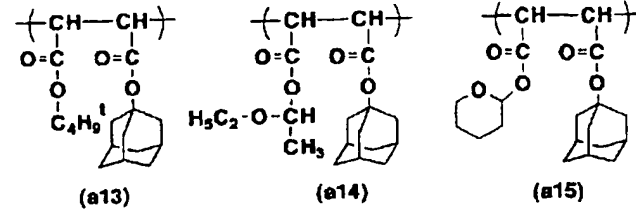
【化8】



【0033】

【化9】

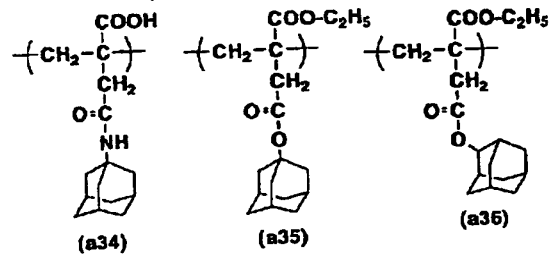
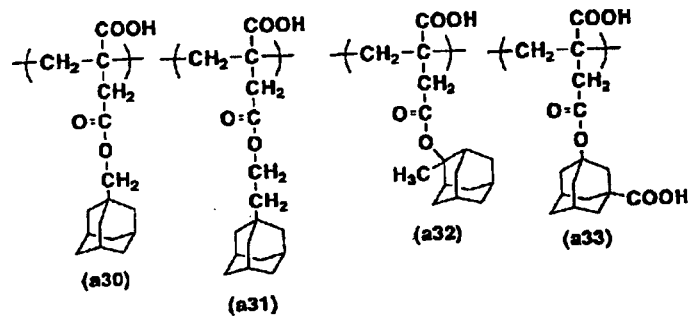
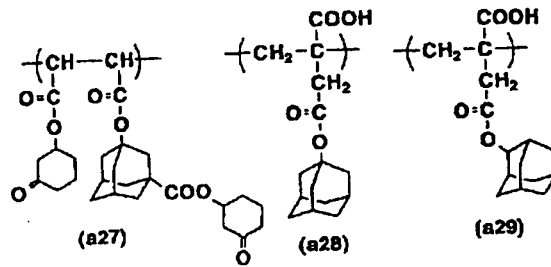
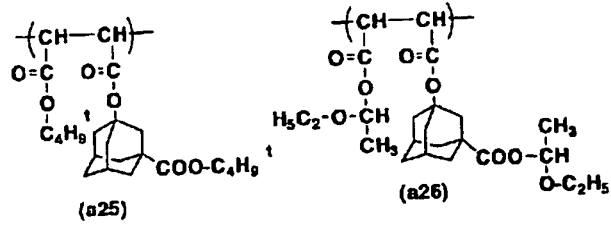
15



【0034】

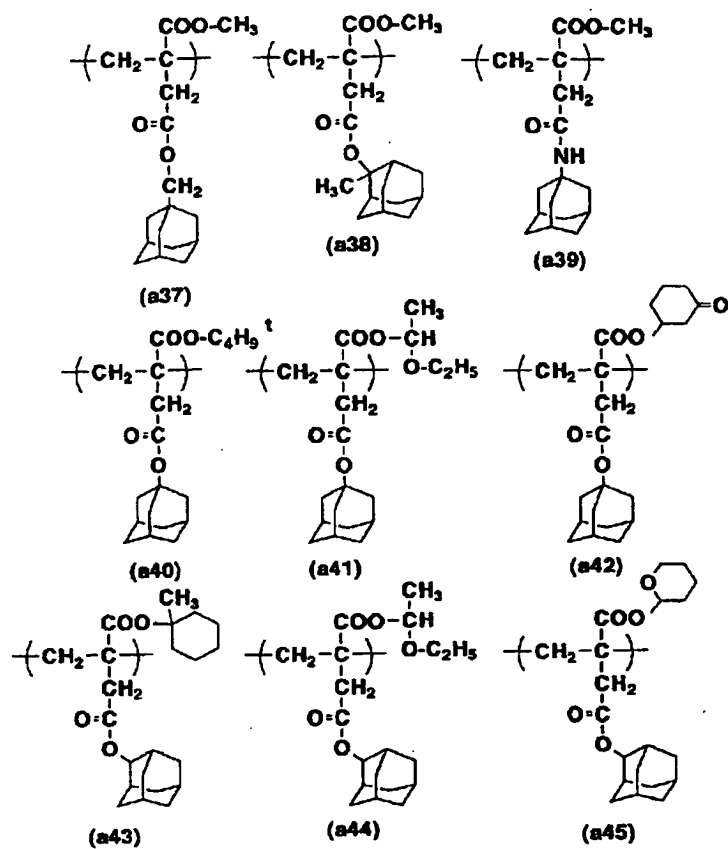
【化10】

16



【 0 0 3 5 】

【 化 1 1 】

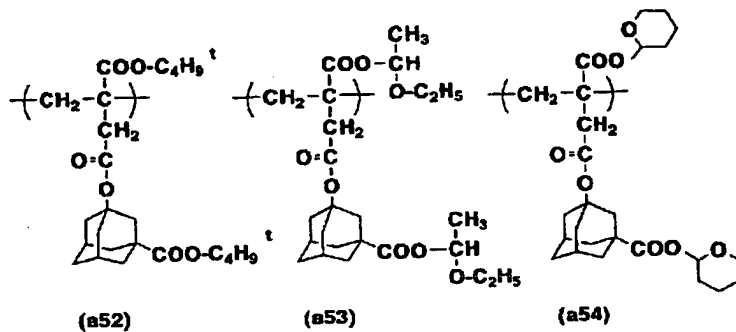
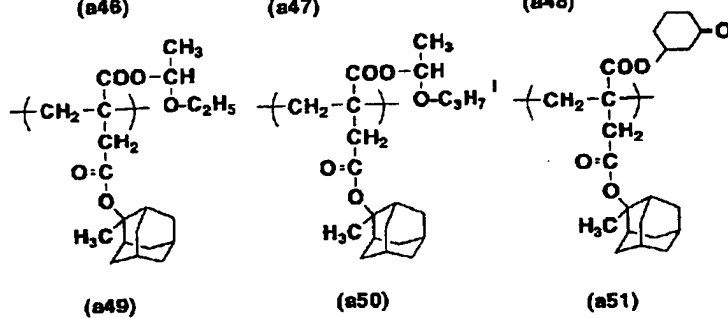
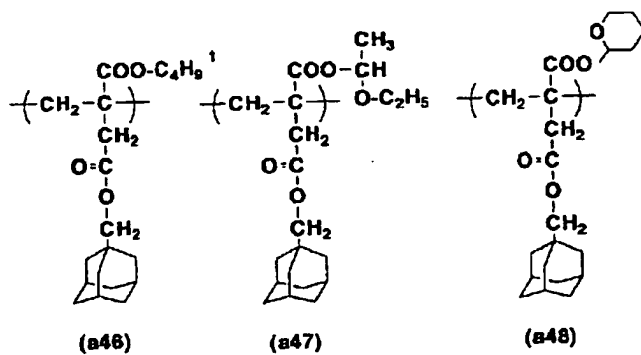


【0036】

【化12】

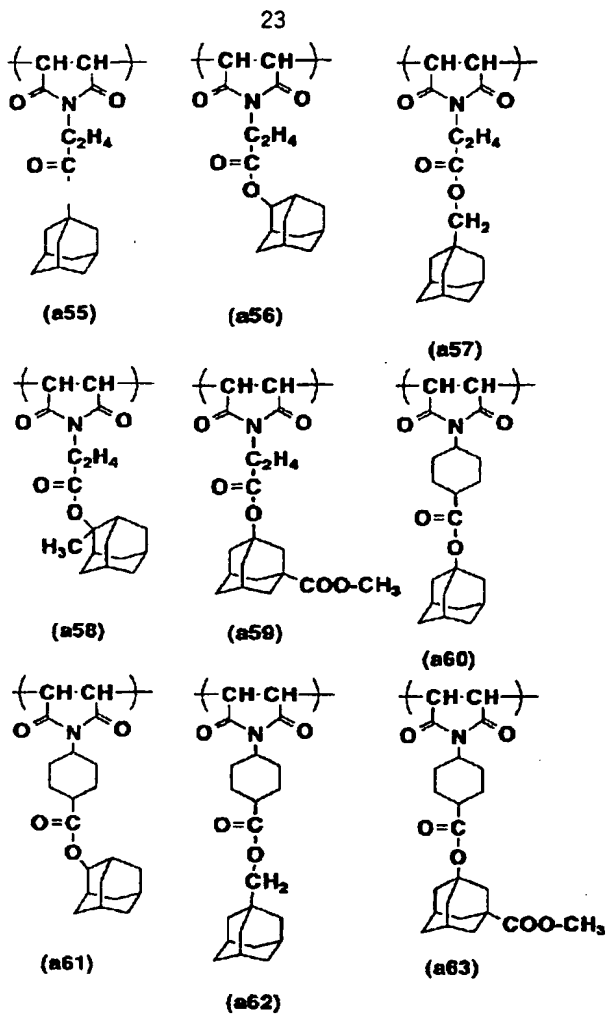
21

22

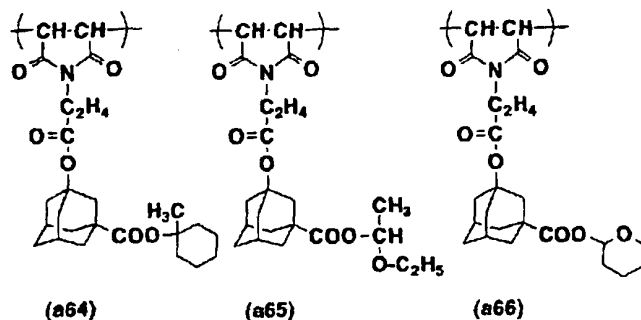


【0038】

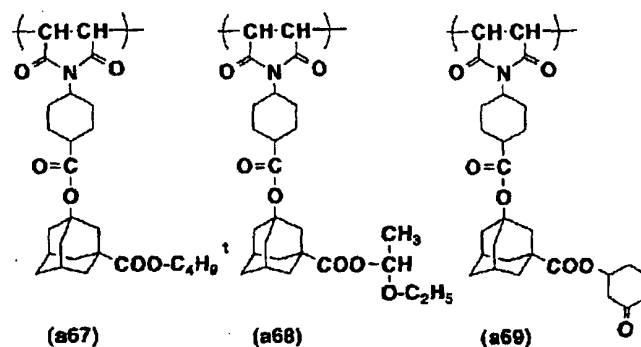
【化14】



25



26



【0039】本発明の樹脂中における上記脂環式基を有する一般式(I)～(III)で表される繰り返し構造単位の含有量は、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるが、全繰り返し単位に対して20モル%以上含有することが好ましい。より好ましくは30～100モル%、更に好ましくは40～90モル%、特に好ましくは45～75モル%の範囲である。

【0040】[2] 酸分解性基を有する繰り返し構造単位

本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は一般式(I)～一般式(III)で示される繰り返し構造単位中(R₃、R₆、R₁₁)に含まれてもよいし、更にその他の繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、それら両方に含まれてもよい。酸分解性基を有する繰り返し構造単位としては、一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し構造単位が好ましい。

【0041】前記一般式(IV)～(VI)におけるR₁₄、R₁₅、R₁₇～R₁₉のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数1～4個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等が挙げられる。R₂₀～R₂₂、R₂₅のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチル基、エチル基、ブ

ロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2～6個のものが挙げられる。R₂₁とR₂₂とが互いに結合して窒素原子とともに形成する環としては、5～8員環が好ましく、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

【0042】X₆～X₈、R₂₃、R₂₄、R₂₆のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、エチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。R₂₃、R₂₄、R₂₆は、更に上記アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基と、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基の少なくとも1つと一緒に2個の基を構成してもよい。

【0043】また上記置換基の更なる置換基としては、

30

40

50

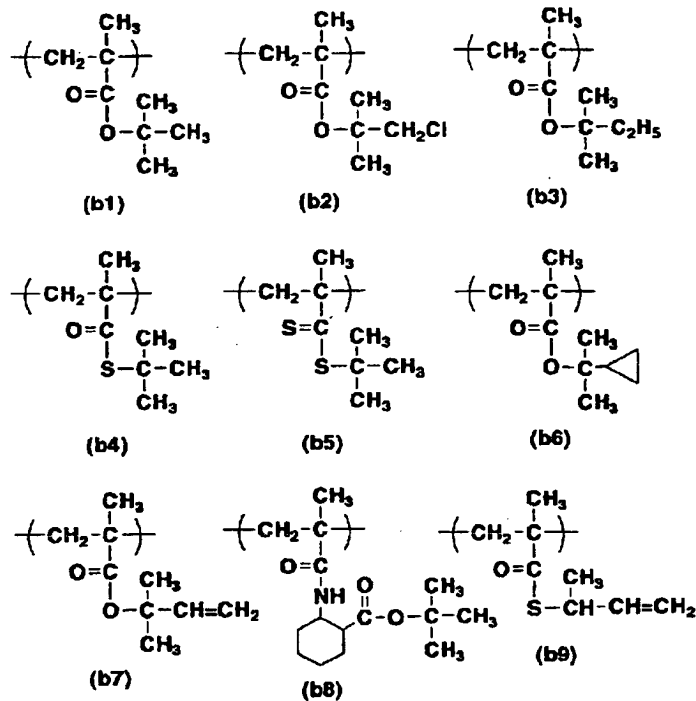
27

好ましくは水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、R₂₀～R₂₂、R₂₅のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～8個のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0044】 B、R₂₀は酸の作用により分解してアルカ

10

*



【0047】

28

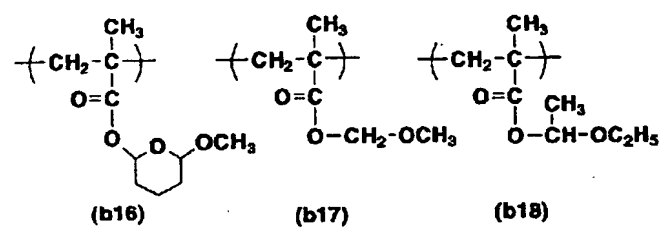
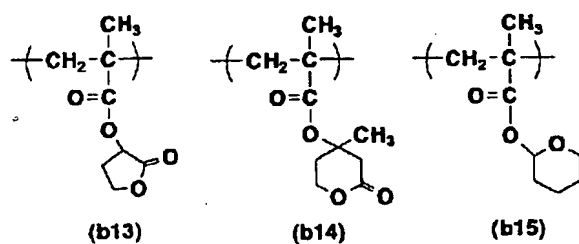
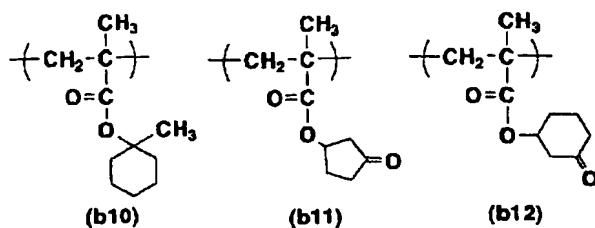
*リ現象液中での溶解性を増大させる基を表す。酸分解性基としては、例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、更には酸の作用により炭素カチオンが脱離し酸を形成する基が挙げられる。好ましくは上記R₃、R₆、R₁₁のところで示した一般式(X)又は(XI)で表される基である。

【0045】 以下に一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

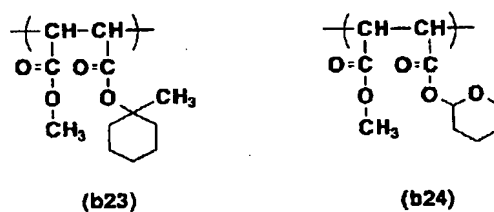
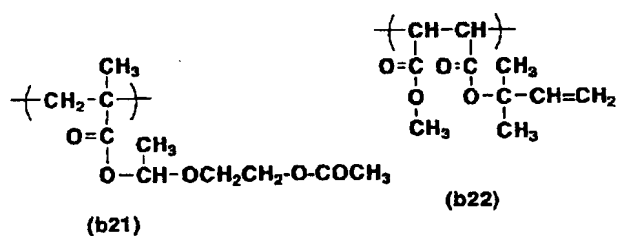
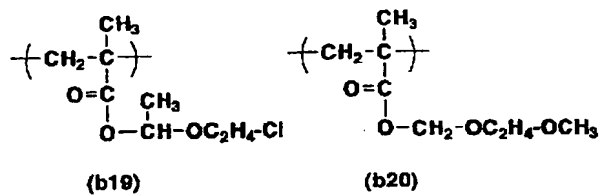
【0046】

【化15】

【化16】



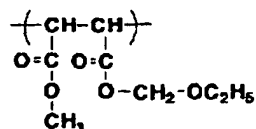
* * 【化 1 7】



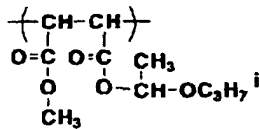
【0048】

【0049】
【化18】

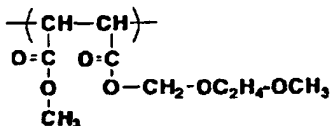
31



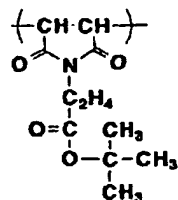
(b25)



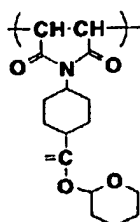
(b26)



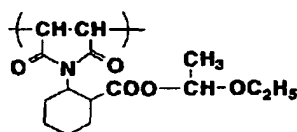
(b27)



(b28)



(b29)



(b30)

【0050】本発明の樹脂中における酸分解性基を含有する繰り返し構造単位（好ましくは上記一般式（IV）～（VI）で表される繰り返し構造単位）の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、更には耐ドライエッチング性等の性能により調整されるが、好ましくは0～50モル%、更に好ましくは5～40モル%、また更に好ましくは10～30モル%の範囲で使用される。ここで、酸分解性基を含有する繰り返し構造単位の含有量は、酸分解性基を含有する一般式（I）～（III）で示される繰り返し構造単位の量も含めた、本発明の樹脂中の全ての酸分解性基を含有する繰り返し構造単位の含有量である。

【0051】〔3〕カルボキシル基を有する繰り返し構造単位

本発明に係わる樹脂において、カルボキシル基は、上記一般式（I）～（III）で示される繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、酸分解性基を有する繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、それらとは別の繰り返し構造単位中に含まれてもよい。更にこれらのカルボキシル基の置換場所のうち複数の場所に含まれてもよい。カルボキシル基を有する繰り返し構造単位としては、上記一般式（VII）～（IX）で表される繰り返し構造単位が好ましい。

【0052】前記一般式（VII）～（IX）におけるR₂₇、R₂₈、R₃₀～R₃₂のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロアルキル基として

は、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換

32

した炭素数1～4個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等が挙げられる。R₃₄、R₃₅、R₃₈のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2～6個のものが挙げられる。R₃₄とR₃₅とが互いに結合して窒素原子とともに形成する環としては、5～8員環が好ましく、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

【0053】X₉～X₁₁、R₃₆、R₃₇、R₃₉のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。R₃₆、R₃₇、R₃₉は、更に上記アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基と、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基の少なくとも1つとが一緒になって2価の基を構成してもよい。

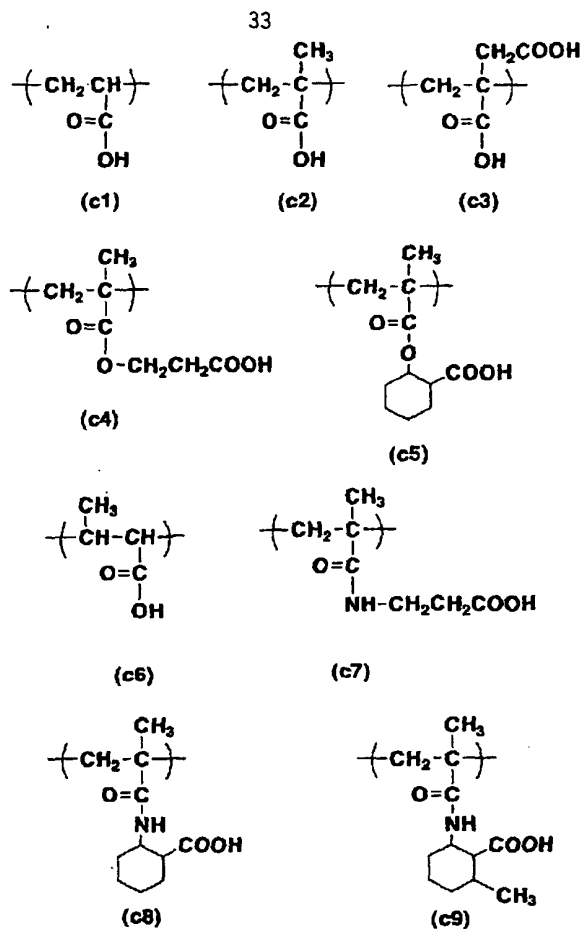
【0054】また上記置換基における更なる置換基としては、好ましくは水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、R₃₄、R₃₅、R₃₈のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～8個のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0055】以下に一般式（VII）～（IX）で表される繰り返し構造単位の実例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

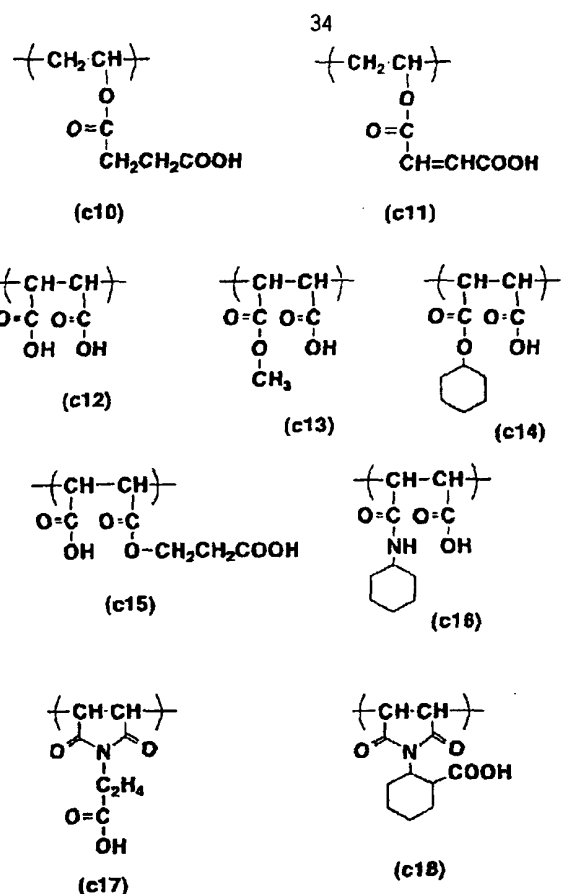
【0056】

【化19】

50



【0057】
【化20】



【0058】本発明の樹脂中におけるカルボキシル基を有する繰返し構造単位（好ましくは上記一般式 (VII) ~ (IX) で表される繰返し構造単位）の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、更には感度等の性能により調整されるが、全繰返し構造単位に対して好ましくは0~60モル%、より好ましくは0~40モル%、特に好ましくは0~20モル%の範囲で使用される。ここで、このカルボキシル基含有繰返し構造単位の含有量は、カルボキシル基を含有する上記一般式 (I) ~ (II I) で示される繰返し構造単位及びカルボキシル基を含有する酸分解性基含有繰返し構造単位も含めた、樹脂中の全てのカルボキシル基含有繰返し構造単位の量である。

40 【0059】[4] 前記繰返し構造単位を有する本発明の成分 (B) の樹脂
また本発明の成分 (B) の樹脂の性能を向上させる目的で、同樹脂の220nm以下の透過性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマーを共重合させても良い。使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン
50 類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性

不飽和結合を1個有する化合物である。

【0060】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 ι -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 ι -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど）；

【0061】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 ι -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のものの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ι -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のものの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニ

ルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のものの、例えば、メチル基、エチル基、 ι -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0062】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2、2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2、4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0063】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルス

チレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ペンシルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオール-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、ヒドロキシスチレン(例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど)、カルボキシスチレン; クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど); イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど); マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど)、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0064】この中で、カルボキシスチレン、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、ヒドロキシスチレン、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、ヒドロキシフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート等のフェノール性水酸基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【0065】一般式(I)~(III)で示される繰返し構造単位(一般式(IV)~(VI)で表される各繰返し構造単位、及び一般式(VII)~(IX)で表される各繰返し構造単位を含有するものも含む)を含有する本発明の成分(B)の樹脂は、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成される。更に詳しくは前記に示した好ましい組成に基づき各モノマーを配合し、適当な溶媒中、約10~40重量%のモノマー濃度にて重合触媒を添加し、必要に応じ

加温して重合される。

【0066】本発明の成分(B)の樹脂の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000~1,000,000、より好ましくは5,000~200,000、更に好ましくは20,000~100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。また分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~3.0であり、小さい程、耐熱性、画像性能(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

【0067】本発明において、上記樹脂の感光性組成物中の添加量としては、全固形分に対して50~99.7重量%、好ましくは70~99重量%である。

【0068】[5]本発明の成分(A)の光酸発生剤本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0069】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、

39

同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0070】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入し

40

た化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

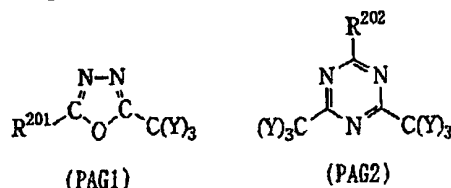
【0071】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0072】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0073】

【化21】

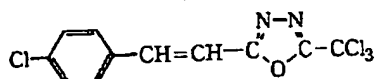


【0074】式中、R201は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R202は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)3をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

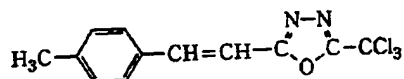
【0075】

【化22】

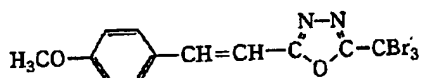
41



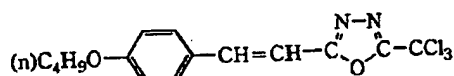
(PAG1-1)



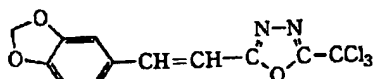
(PAG1-2)



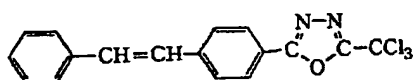
(PAG1-3)



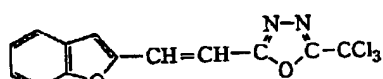
(PAG1-4)



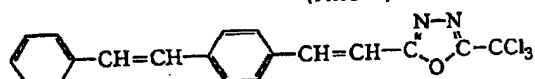
(PAG1-5)



(PAG1-6)



(PAG1-7)

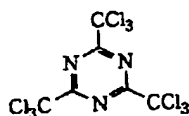


(PAG1-8)

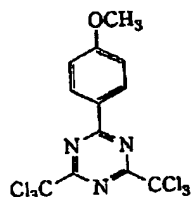
【0076】

【化23】

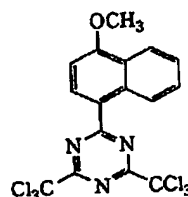
42



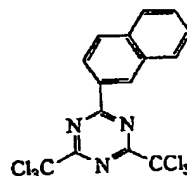
(PAG2-1)



(PAG2-3)



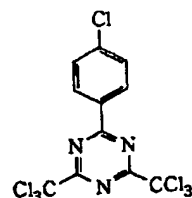
(PAG2-5)



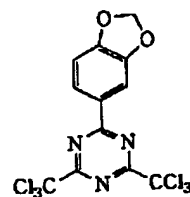
(PAG2-7)

【0077】

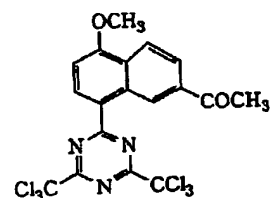
【化24】



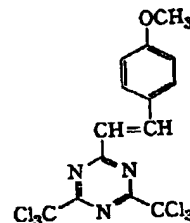
(PAG2-2)



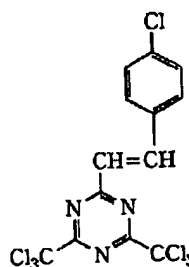
(PAG2-4)



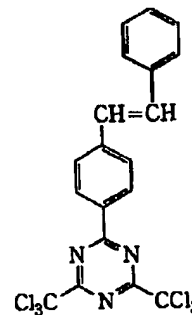
(PAG2-6)



(PAG2-8)



(PAG2-9)



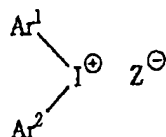
(PAG2-10)

【0078】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0079】

【化25】

43

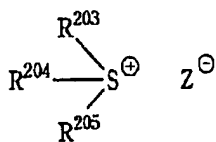


(PAG3)

【0080】ここで式Ar¹、Ar²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0081】R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0082】Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニ



(PAG4)

44

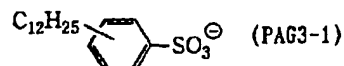
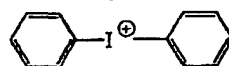
オン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0083】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

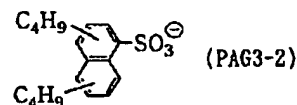
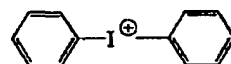
【0084】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0085】

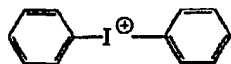
【化26】



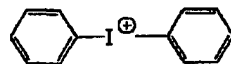
(PAG3-1)



(PAG3-2)



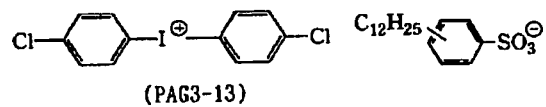
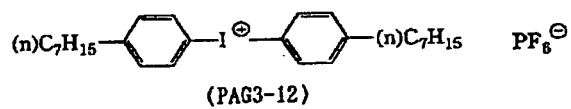
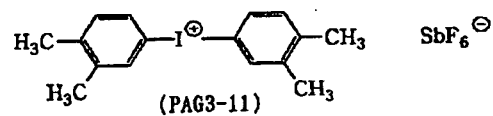
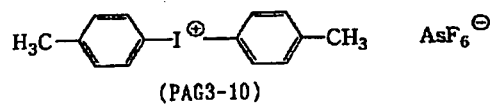
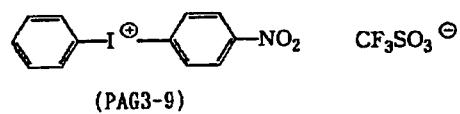
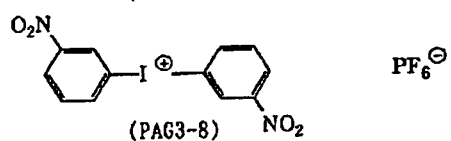
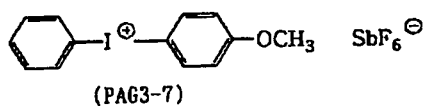
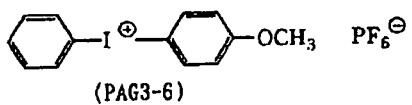
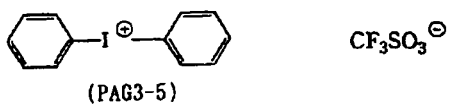
(PAG3-3)



(PAG3-4)

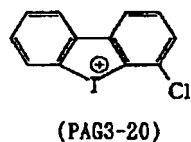
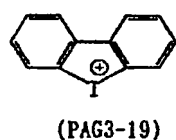
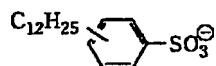
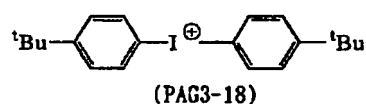
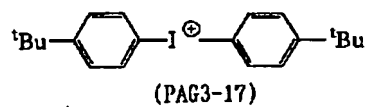
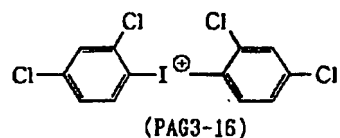
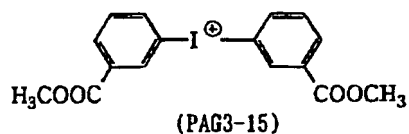
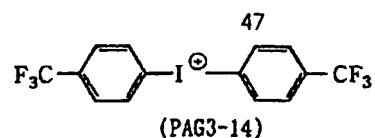
【0086】

【化27】

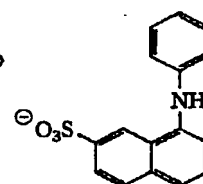
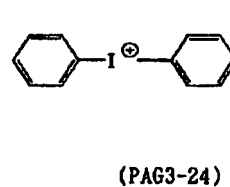
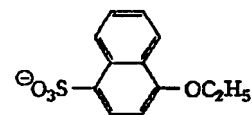
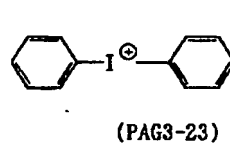
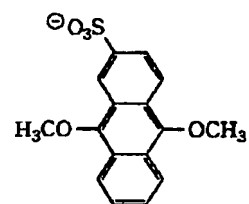
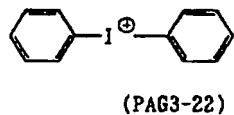
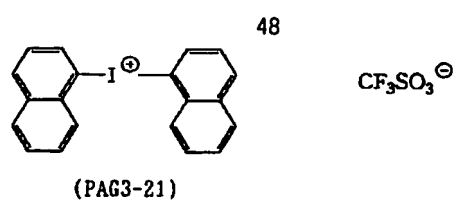


【 0 0 8 7 】

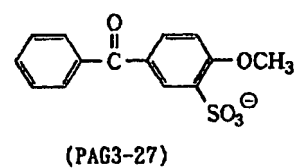
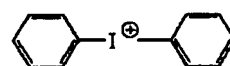
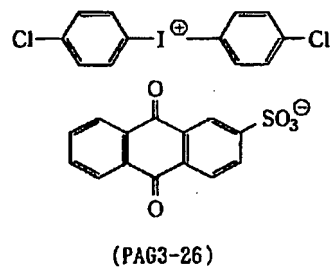
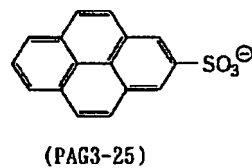
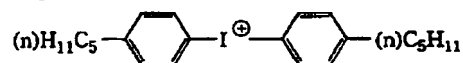
【 化 2 8 】



【0088】
 【化29】



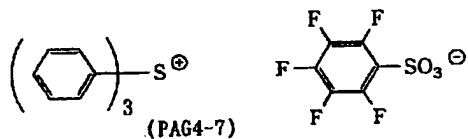
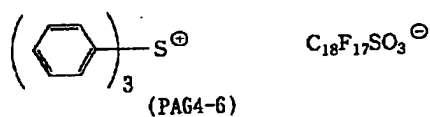
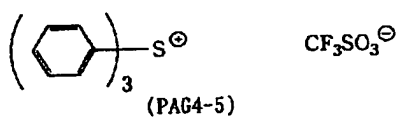
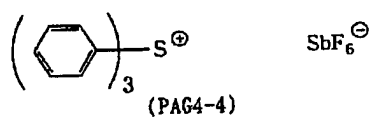
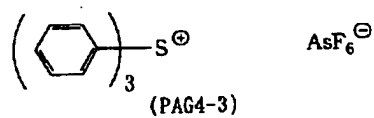
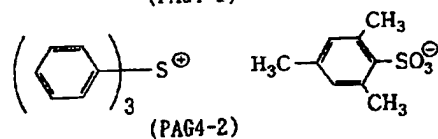
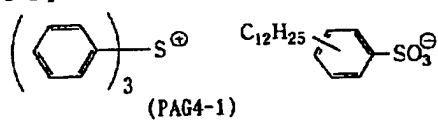
【0089】
 【化30】



49

【0090】

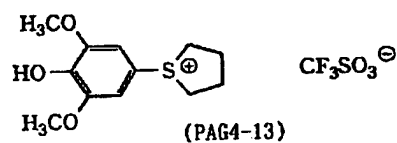
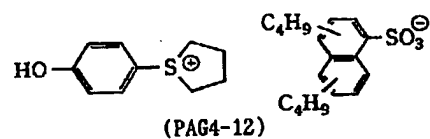
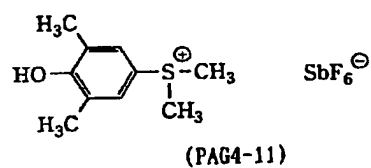
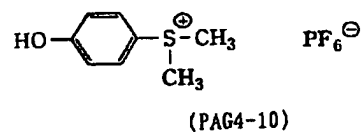
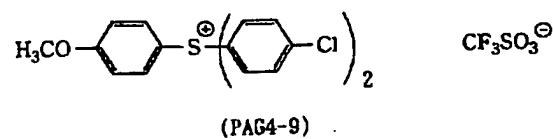
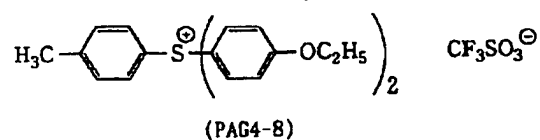
【化31】



【0091】

【化32】

50

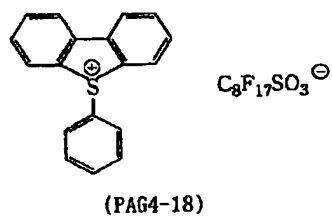
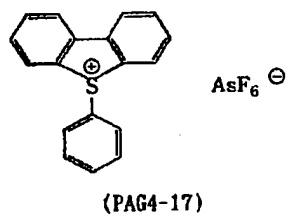
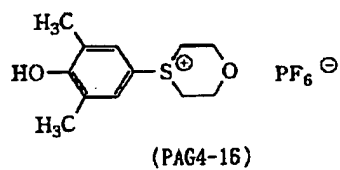
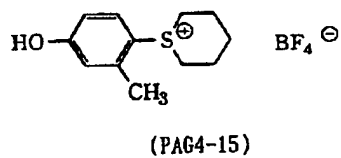
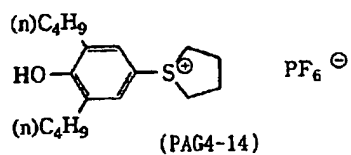


【0092】

【化33】

30

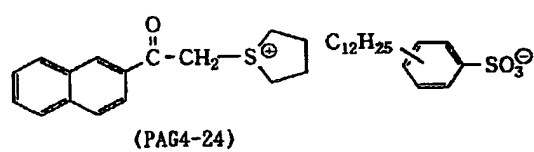
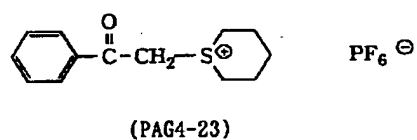
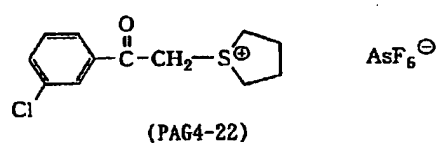
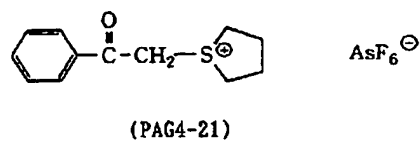
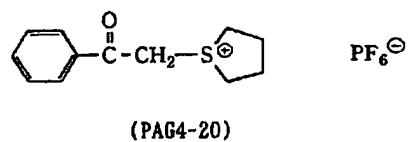
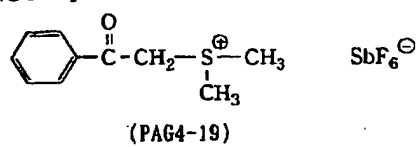
51



【0093】

52

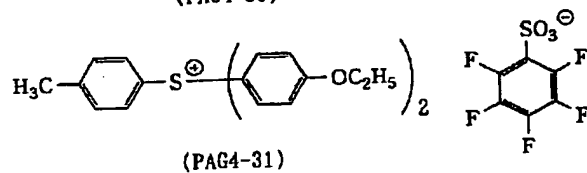
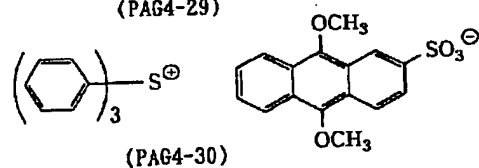
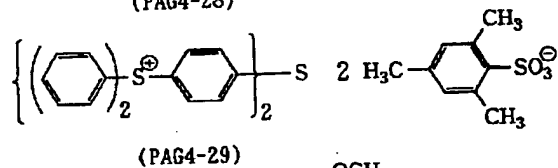
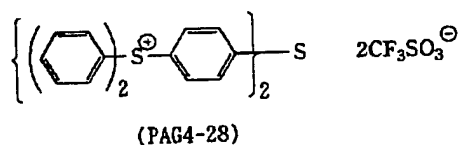
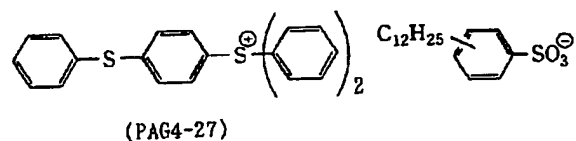
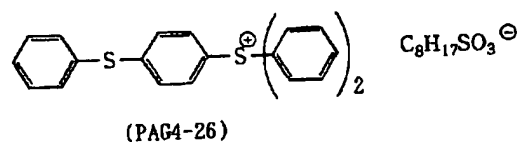
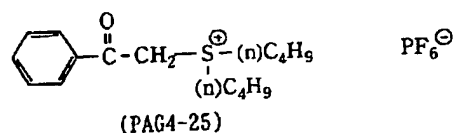
【化34】



30

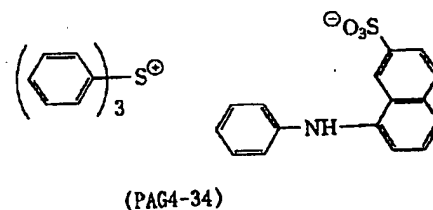
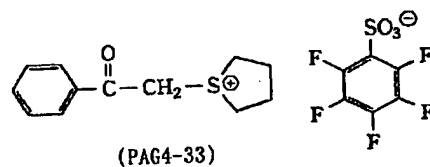
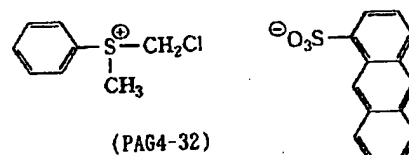
【0094】

【化35】



【0095】

【化36】



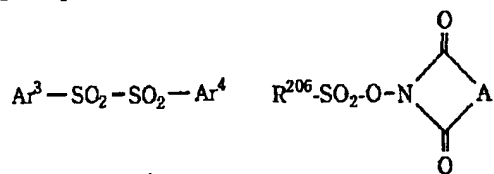
55

れる上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W.Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0097】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0098】

【化37】



(PAG5)

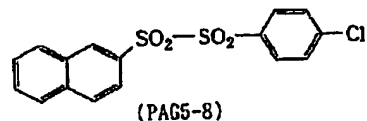
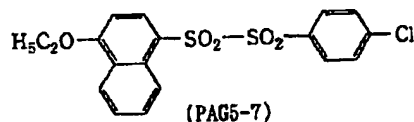
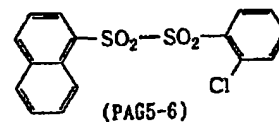
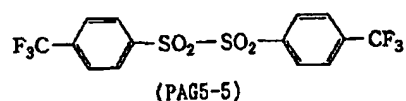
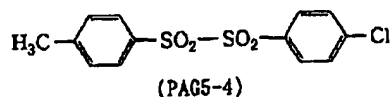
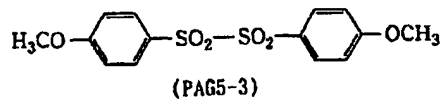
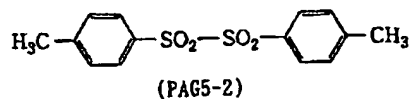
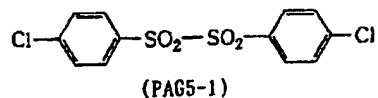
(PAG6)

【0099】式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0100】

【化38】

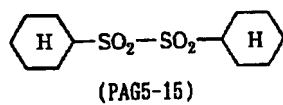
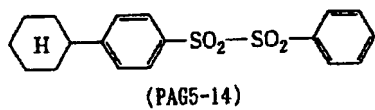
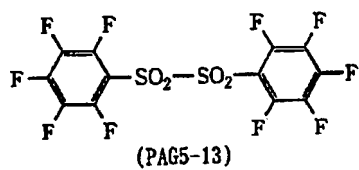
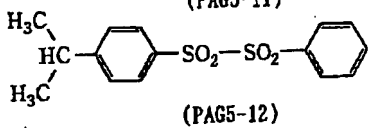
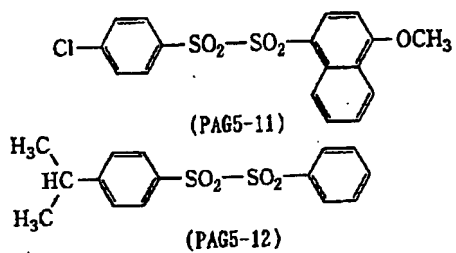
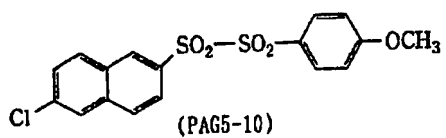
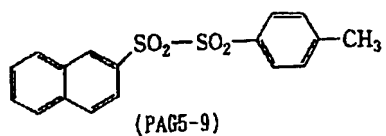
56



【0101】

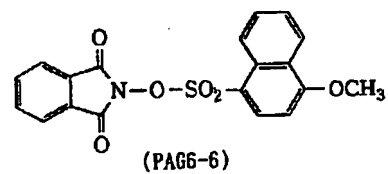
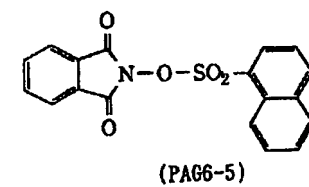
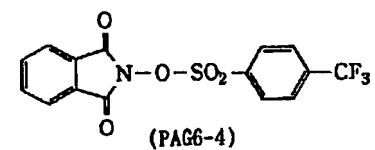
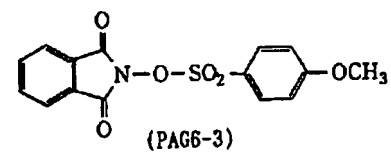
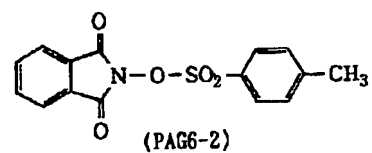
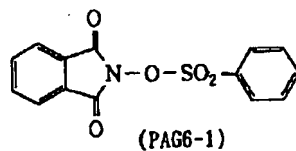
【化39】

57



【 0 1 0 2 】
【 化 4 0 】

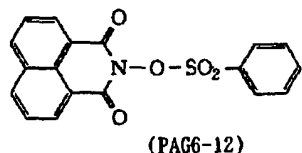
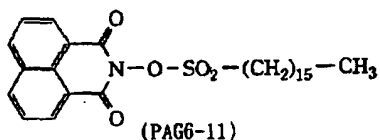
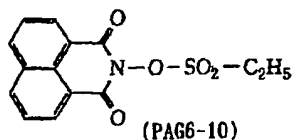
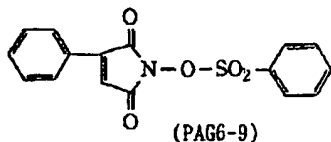
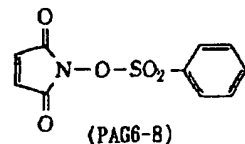
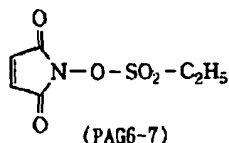
58



30

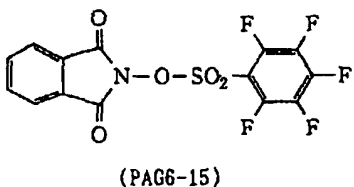
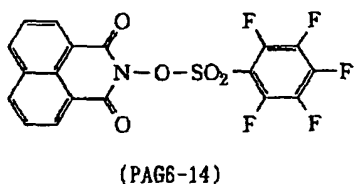
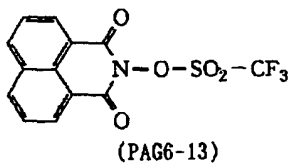
【 0 1 0 3 】
【 化 4 1 】

59



【0104】

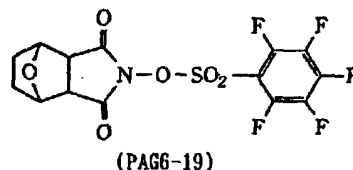
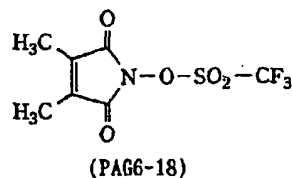
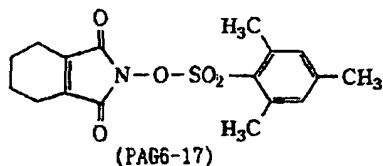
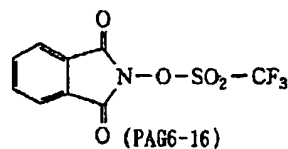
【化42】



60

【0105】

【化43】



【0106】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用する。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0107】〔6〕本発明に使用されるその他の成分
本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。本発明のポジ型感光性組成物には、酸分解性溶解阻止化合物が含有することが好ましい。これにより、露光、未露光のアルカリ溶解性のディスクリミネーションが大きくなり、より解像度が優れるようになる。本発明で 사용되는酸分解性溶解阻止化合物としては、例えば上記一般式（X）、（XI）で示される酸分解性基を少なくとも1個有する分子量3,000以下の低分子化合物である。特に220nm以下の透過性を低下させない為、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されているコール酸誘導体の様な脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物を使用する場

61

合、その添加量は感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲である。

【0108】本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物としては、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、本発明の樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0109】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用する化合物はこれらに限定されるものではない。

【0110】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトラール、4,4'-チ *

62

*オビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

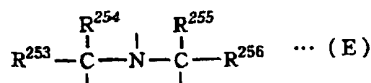
【0111】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0112】

【化44】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアリル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{254} と R^{255} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

63

【0113】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピベリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピベリジン、4-ピベリジノピベリジン、2-イミノピベリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0114】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

64

【0115】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0116】露光による酸発生率を向上させる為、さらに下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノロン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノロン、2-エチルアントラキノロン、2-tert-ブチルアントラキノロン1, 2-ベンズアンスラキノロン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノロン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0117】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロ

65

リドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0118】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロノ.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0119】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザ（248nm）、ArFエキシマレーザ（193nm）、F₂エキシマレーザ（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0120】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、

66

ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0121】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【合成例1（構造例（a1）の原料モノマーの合成）】無水マレイン酸9.8g（0.10モル）、1-アダマンタノール15.2g（0.10モル）をDMF200mlに溶解した。この溶液にN,N-ジメチルアミノピリジン12.3g（0.10モル）のDMF50ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に60℃にて5時間加熱攪拌させた。放冷後、塩酸にて中和し、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入した。析出した粘調固体を水洗し、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン／酢酸エチル＝3／1）にて精製した。白色粉体12.6gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例（a1）の原料モノマーであることを確認した。

【0122】【合成例2（構造例（a3）の原料モノマーの合成）】合成例1の1-アダマンタノールの代わりに、1-アダマンタンメタノール16.6g（0.10モル）を使用し、その他は合成例1と同様にして白色粉体14.2gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（a3）の原料モノマーであることを確認した。

【0123】【合成例3（構造例（a5）の原料モノマーの合成）】合成例1の1-アダマンタノールの代わりに、2-メチル-2-アダマンタノール16.6g（0.10モル）を使用し、その他は合成例1と同様にして白色粉体12.7gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例（a5）の原料モノマーであることを確認した。

【0124】【合成例4（構造例（a7）の原料モノマーの合成）】合成例1の1-アダマンタノールの代わりに、1-アミノアダマンタン15.1g（0.10モル）を使用し、その他は合成例1と同様にして淡褐色粉体16.4gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例（a7）の原料モノマーであることを確認した。

67

【0125】〔合成例5（構造例（a30）の原料モノマーの合成）〕無水イタコン酸11.2g（0.10モル）、1-アダマンタンメタノール16.6g（0.10モル）をDMF200mlに溶解した。この溶液にN,N-ジメチルアミノピリジン12.3g（0.10モル）のDMF50ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に60℃にて5時間加熱攪拌させた。放冷後、塩酸にて中和し、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入した。析出した粘調固体を水洗し、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン／酢酸エチル＝3／1）にて精製した。白色粉体15.2gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例（a30）の原料モノマーであることを確認した。

【0126】〔合成例6（構造例（a15）の原料モノマーの合成）〕合成例1にて得られた本発明の構造例（a1）の原料モノマー12.5g（0.050モル）、ジヒドロピラン6.3g（0.075モル）をTHF200mlに溶解した。この溶液に触媒として2-エチルヘキシルリン酸エステル0.05gを添加し、50℃にて8時間加熱攪拌させた。トリエチルアミンにて触媒を中和した後、減圧蒸留にて精製し、無色液体11.7gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（a15）の原料モノマーであることを確認した。

【0127】〔合成例7（構造例（a47）の原料モノマーの合成）〕合成例5にて得られた本発明の構造例（a30）の原料モノマー13.9g（0.050モル）、エチルビニルエーテル5.4g（0.075モル）をTHF200mlに溶解した。この溶液に触媒として2-エチルヘキシルリン酸エステル0.05gを添加し、50℃にて8時間加熱攪拌させた。トリエチルアミンにて触媒を中和した後、減圧蒸留にて精製し、無色液体12.2gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（a47）の原料モノマーであることを確認した。

【0128】〔合成例8（構造例（b7）の原料モノマーの合成）〕無水メタクリル酸15.4g（0.10モル）、3-ヒドロキシ-3-メチルブテノール8.6g（0.10モル）をTHF200mlに溶解した。この溶液にN,N-ジメチルアミノピリジン12.3g（0.10モル）のDMF50ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌下、5時間加熱環流させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、酢酸エチル300mlにて抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。減圧蒸留にて精製し、無色液体11.4gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（b7）の原料モノマーであることを確認した。

【0129】〔合成例9（構造例（b15）の原料モノマーの合成）〕メタクリル酸17.2g（0.20モル）、ジヒドロピラン25.2g（0.30モル）をT

68

HF200mlに溶解した。この溶液に触媒として2-エチルヘキシルリン酸エステル0.1gを添加し、50℃にて8時間加熱攪拌させた。トリエチルアミンにて触媒を中和した後、減圧蒸留にて精製し、無色液体26.5gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（b15）の原料モノマーであることを確認した。

【0130】〔合成例10（構造例（b18）の原料モノマーの合成）〕合成例9のジヒドロピランの代わりに、エチルビニルエーテル21.6（0.30モル）を使用し、その他は合成例9と同様にして無色液体24.5gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（b18）の原料モノマーであることを確認した。

【0131】〔合成例11（構造例（b20）の原料モノマーの合成）〕メタクリル酸17.2g（0.20モル）、2-メトキシエトキシメチルクロリド24.9g（0.20モル）をDMAc200mlに溶解した。トリエチルアミン20.3gを添加し、90℃にて7時間加熱攪拌させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、酢酸エチル300mlにて抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン／酢酸エチル＝3／1）にて精製し、無色液体13.4gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例（b20）の原料モノマーであることを確認した。

【0132】〔合成例12（構造例（a1）／（b1）／アクリロニトリルから成る本発明の樹脂の合成）〕上記合成例にて得られた構造例（a1）の原料モノマー12.5g（0.050モル）にt-ブチルメタクリレート2.84g（0.020モル）、更にアクリロニトリル1.59g（0.030モル）を加え、1-メトキシ-2-プロパノール60mlに溶解した。窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業（株）製；商品名V-65）100mgを添加した。反応開始2時間及び4時間後に同開始剤各々100mgを追加した。更に3時間反応後、90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水／メタノール（1／1）1L中に激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥し、本発明の樹脂（p-1）14.6gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均（Mw：ポリスチレン換算）で 19.5×10^3 （分散度（Mw/Mn）2.5）であった。

【0133】〔合成例13（構造例（a15）／アクリロニトリルから成る本発明の樹脂の合成）〕上記合成例にて得られた構造例（a15）の原料モノマー8.36g（0.025モル）にアクリロニトリル1.32g（0.025モル）を加え、1-メトキシ-2-プロパノール30mlに溶解した。窒素気流及び攪拌下、70

69

℃にて重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製; 商品名 V-65) 50 mg を添加した。反応開始 2 時間及び 4 時間後に同開始剤各々 50 mg を追加した。更に 3 時間反応後、90℃に昇温し攪拌を 1 時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水/メタノール (1/1) 0.5 L に激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥し、本発明の樹脂 (p-2) 8.7 g を得た。GPC にて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で 22.4×10^3 (分散度 (Mw/Mn) 2.7) であった。

【0134】[合成例 14 (構造例 (a17) から成る本発明の樹脂の合成)] 構造例 (a17) の原料モノマー 3 2.2 g (0.100 モル) を、1-メトキシ-2-プロピルアセテート 80 ml に溶解した。以下合成例 12 と同様に反応、後処理をして本発明の樹脂 (p-3) 2 2.6 g を得た。GPC にて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で 26.4×10^3 (分散度 (Mw/Mn) 2.5) であった。

【0135】[合成例 15 (構造例 (a9) / (b7) / (c2) から成る本発明の樹脂の合成)] 構造例 (a9) / (b7) の原料モノマー各々 13.9 g (0.050 モル) / 5.40 g (0.035 モル) にメタクリル酸 1.29 g (0.015 モル) 加え、1-メトキシ-2-プロパノール 60 ml に溶解した。以下合成例 12 と同様に反応、後処理をして本発明の樹脂 (p-4) 17.8 g を得た。GPC にて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で 21.3×10^3

70

3 (分散度 (Mw/Mn) 2.9) であった。

【0136】[合成例 16 (構造例 (a2) / (a17) から成る本発明の樹脂の合成)] 構造例 (a2) の原料モノマー 25.0 g (0.100 モル) を 1-メトキシ-2-プロパノール 60 ml に溶解した。以下合成例 12 と同様に反応、後処理をして構造例 (a2) から成る樹脂 21.8 g を得た。この樹脂 12.5 g にエチルビニルエーテル 3.24 g (0.045 モル) を加え、THF 200 ml に溶解した。この溶液に触媒として 2-エチルヘキシルリン酸エステル 0.05 g を添加し、50℃にて 8 時間加熱攪拌させた。トリエチルアミンにて触媒を中和した後、イオン交換水/メタノール (1/1) 1 L 中に激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥し、本発明の樹脂 (p-5) 14.4 g を得た。NMR 測定により、エチルビニルエーテル付加体 ((a17) で示される構造) が 82 モル%であることを確認した。また GPC にて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で 27.4×10^3 (分散度 (Mw/Mn) 2.6) であった。

【0137】[合成例 17~33 (前記構造単位を有する本発明の樹脂の合成)] 以下合成例 12~15 と同様にして、下記表 1 に示す繰り返し構造単位の原料モノマーを用い、本発明の樹脂を合成した。使用した構造単位、その原料モノマー仕込みモル比、及び生成した樹脂の重量平均分子量を合わせて表 1 に示す。

【0138】

【表 1】

表1. 本発明の樹脂の合成

| 合成例 | 本発明の樹脂 | 使用した構造単位 (モル%) | 重量平均分子量 (分散度) |
|-----|--------|--|-----------------------------|
| 17 | (p-6) | (a3) / (a19) / アクリロニトリル (10/60/30) | 24.6×10^3 (2.6) |
| 18 | (p-7) | (a5) / (a24) (25/75) | 28.4×10^3 (2.5) |
| 19 | (p-8) | (a9) / (b10) / (c14) (60/25/15) | 19.8×10^3 (2.6) |
| 20 | (p-9) | (a11) / (b2) / (c2) (60/25/15) | 24.2×10^3 (2.6) |
| 21 | (p-10) | (a14) / (b18) / アクリロニトリル (55/15/30) | 25.7×10^3 (2.7) |
| 22 | (p-11) | (a16) / (c14) (75/25) | 27.5×10^3 (2.5) |
| 23 | (p-12) | (a17) / アクリロニトリル (70/30) | 26.3×10^3 (2.7) |
| 24 | (p-13) | (a18) / (c12) / アクリロニトリル (60/7/33) | 29.6×10^3 (2.9) |
| 25 | (p-14) | (a28) / (a42) (25/75) | 31.9×10^3 (2.6) |
| 26 | (p-15) | (a30) / (a46) / アクリロニトリル (20/50/30) | 25.4×10^3 (2.7) |
| 27 | (p-16) | (a32) / (a49) (30/70) | 32.5×10^3 (2.6) |
| 28 | (p-17) | (a35) / (b6) / (c3) (63/30/7) | 27.8×10^3 (2.7) |
| 29 | (p-18) | (a37) / (b14) / (c2) (60/25/15) | 23.7×10^3 (2.6) |
| 30 | (p-19) | (a39) / (b10) / (c3) (63/30/7) | 27.1×10^3 (2.6) |
| 31 | (p-20) | (a43) / (c3) / アクリロニトリル (60/7/33) | 26.5×10^3 (2.7) |
| 32 | (p-21) | (a55) / (b28) / (c18) (60/25/15) | 29.8×10^3 (2.8) |
| 33 | (p-22) | (a57) / (b30) / アクリロニトリル (50/25/25) | 24.9×10^3 (2.7) |

【0139】〔実施例1（溶剤溶解性の測定）〕上記合成例で得られた本発明の樹脂（p-1）～（p-22）及び下記比較例用ポリマー（A）各1.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.0g及び乳酸エチル／エトキシプロピオン酸エチル（重量比6/4）

4.0gに添加し、十分に攪拌した後5℃にて3日間放置した。放置後の析出物の有無を濁度計にて測定することにより、両溶剤に対する本発明の樹脂と比較例用ポリマー（A）の溶解性を調べた。その結果、本発明の樹脂においても析出物が認められず、十分な溶剤溶解性を有することを確認した。一方、比較例用ポリマー（A）の場合、5℃での経時後、樹脂の析出が認められた。

比較例用ポリマー（A）：1-アダマンチルメタクリレート／t-ブチルメタクリレート／メタクリル酸（モル比；60/20/20、重量平均分子量 31.5×10^3 、分散度2.9）

【0140】〔実施例2（光学濃度の測定）〕上記合成例で得られた本発明の樹脂1.0gとトリフェニルスホニウムのトリプレート塩0.03gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2μmのテフロンフィルターにより濾過した。スピニングコートにて石英ガラス基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、1μmのレジスト膜を形成させた。得られた膜の光学吸収を紫外線分光光度計にて測定したところ、193

nmの光学濃度は表2に示す通りであった。

【0141】

【表2】

表2. 本発明の樹脂の光学濃度測定結果

| 本発明の樹脂 | 193nmの光学濃度 (μm) |
|------------------------|-----------------|
| (p-1) | 0.33 |
| (p-2) | 0.34 |
| (p-4) | 0.35 |
| (p-8) | 0.33 |
| (p-9) | 0.34 |
| (p-10) | 0.36 |
| (p-13) | 0.34 |
| (p-15) | 0.34 |
| (p-16) | 0.37 |
| (p-18) | 0.36 |
| (p-20) | 0.35 |
| (p-22) | 0.37 |
| ポリ（ヒドロキシステレン） （比較例） | 1.5以上 |

【0142】表2の結果から、本発明の樹脂の光学濃度測定値は比較例のポリ（ヒドロキシステレン）の値より小さく、193nm光に対し十分な透過性を有することが判る。

【0143】〔実施例3（耐ドライエッチング性の測

73

定)] 上記合成例で得られた本発明の樹脂及び上記比較例用ポリマー (A) 各1.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2 μ mのテフロンフィルターにより濾過した。スピナーにてシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.7 μ mのレジスト膜を形成させた。得られた膜をULVAC製リアクティブイオンエッチング装置 (CSE-1110) を用いて、CF₄/O₂ (8/2) のガスに対するエッチング速度を測定したところ、表3に示す通りであった (エッチング条件: Power=500W、Pressure=4.6Pa、Gas Flow Rate=10sccm)。

【0144】

【表3】

表3. 本発明の樹脂の耐ドライエッチング速度測定結果

| 本発明の樹脂 | エッチング速度 ($\text{\AA}/\text{min}$) |
|--------------------------|--|
| (p-3) | 640 |
| (p-5) | 630 |
| (p-6) | 670 |
| (p-7) | 620 |
| (p-8) | 690 |
| (p-9) | 700 |
| (p-11) | 670 |
| (p-12) | 680 |
| (p-14) | 630 |
| (p-16) | 640 |
| (p-17) | 700 |
| (p-18) | 710 |
| (p-20) | 690 |
| 比較例用ポリマー(A) | 780 |
| ポリ (メチルメタクリレート) (比較例) | 1250 |

74

【0145】表3の結果から、本発明の樹脂のエッチング速度は比較例のポリ (メチルメタクリレート) 及び比較例用ポリマー (A) の値より小さく、十分な耐ドライエッチング性を有することが判る。

【0146】〔実施例4 (画像評価-1-)〕上記合成例で得られた本発明の樹脂1.0gとトリフェニルスルホニウムのトリフレート塩0.03gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2 μ mのテフロンフィルターにより濾過した。スピナーにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4 μ mのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマーレーザーステッパー (NA=0.42; 248nm) を使用してパターン露光し、露光後直ぐに110℃で60秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23℃下60秒間浸漬現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。この結果、表4に示した感度、解像度にて、レジスト膜の露光部のみが溶解除去された良好なポジ型のパターンを形成した。ここで、パターン形状は、得られたパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、矩形なものを良好とした。感度は、0.35 μ mのマスキパターンを再現する露光量をもって定義した。解像度は、0.35 μ mのマスキパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義した。

【0147】

【表4】

表4. 本発明の樹脂を使用したレジスト膜の感度、解像度及びパターンの形状

| 使用した本発明の樹脂 | 感度 (mJ/cm^2) | 解像度 (μm) | パターンの形状 |
|------------|-----------------------------------|--------------------------|---------|
| (p-2) | 28 | 0.30 | 良好 |
| (p-5) | 26 | 0.28 | 良好 |
| (p-7) | 32 | 0.28 | 良好 |
| (p-10) | 25 | 0.30 | 良好 |
| (p-11) | 33 | 0.30 | 良好 |
| (p-12) | 28 | 0.28 | 良好 |
| (p-14) | 32 | 0.28 | 良好 |
| (p-16) | 27 | 0.28 | 良好 |
| (p-18) | 31 | 0.28 | 良好 |
| (p-21) | 34 | 0.30 | 良好 |

【0148】表4の結果から、本発明の樹脂を使用したレジストは、高感度で解像度が良好である。またパター

75

ン形状が良好であることが判る。

【0149】〔実施例5（画像評価-2-）〕実施例4で得られた0.4 μm のレジスト膜上に、石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させ、ArFエキシマーレーザー光（193 nm）を照射した。露光後直ぐに110℃で60秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシイド水溶液で23℃下60秒間浸漬現像し、30秒間純 *

76

*水にてリンスした後、乾燥した。この結果、表5に示した感度、解像度にて、レジスト膜の露光部のみが溶解除去された良好なポジ型のパターンを形成した。ここで、感度、解像度及びパターン形状は前記と同様に評価した。

【0150】

【表5】

表5. 本発明の樹脂を使用したレジスト膜の感度、解像度及びパターンの形状

| 使用した本発明の樹脂 | 感度 (mJ/cm^2) | 解像度 (μm) | パターンの形状 |
|------------|-----------------------------------|--------------------------|---------|
| (p-2) | 32 | 0.25 | 良好 |
| (p-5) | 31 | 0.25 | 良好 |
| (p-7) | 36 | 0.25 | 良好 |
| (p-10) | 29 | 0.25 | 良好 |
| (p-11) | 37 | 0.25 | 良好 |
| (p-12) | 33 | 0.25 | 良好 |
| (p-14) | 37 | 0.25 | 良好 |
| (p-16) | 32 | 0.25 | 良好 |
| (p-18) | 35 | 0.25 | 良好 |
| (p-21) | 39 | 0.25 | 良好 |

【0151】表5の結果から、本発明の樹脂を使用したレジストは、ArFエキシマーレーザー光に対しても良好な感度、解像度を示し、ポジ型のパターンを形成することが判る。

【0152】

【発明の効果】以上に示したことから明らかな様に本発明の樹脂においては、通常使用されるレジスト溶剤に対する溶解性が良好である。また本発明の樹脂を使用した

レジストは、250 nm以下、特に220 nm以下の遠紫外光に対し高い透過性を有し、且つ耐ドライエッチング性が良好である。更に250 nm以下、特に220 nm以下の遠紫外光（特にArFエキシマーレーザー光）を露光光源とする場合、高感度、高解像度、且つ良好なパターンプロファイルを示し、半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。